

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1 Avgusta 1932.

PATENTNI SPIS BR. 9025

Dr. Albert August, profesor, München, Nemačka.

Postupak za dobijanje kristalisanih arsenobenzola.

Prijava od 20 septembra 1926.

Važi od 1 avgusta 1931.

Traženo pravo prvenstva od 3 oktobra 1925 (Nemačka).

Do sada su se arsenobenzoli mogli dobiti samo u amorfnom ili u nekristalisanom obliku, koji pak jedini zajamčuje uniforman sastav i apsolutnu čistoću arsenobenzola. Samo u sasvim malom broju slučajeva (2) i to samo kod arsenobenzola, kod kojih nije bio zamenjen ugljovodonični ostatak (uporedi Bertheim, Učbenik organskih arsenikskih jedinjenja. Strana 137), uspeo se, da se dobiju kristalisanii arsenobenzoli. Terapeutički značaj imaju pak samo supstituisana arsenenska jedinjenja, koja se opet zbog svog amornog karaktera teško dobijaju kao pravilna jedinjenja. Razumljivo je, da se ponašanje, rastvorljivost i postojanost tih jedinjenja mora kretati u prilično razmaknutim granicama. Stoga se mora označiti kao veliki tehnički i terapeutički napredak ako se uspe da se takvi arsenobenzoli dovedu u kristalast oblik.

Shodno datom pronalasku uspeva se, da se dobiju arsenobenzoli kristaliničnog oblika, kad se organska supstituirana arsenova jedinjenja sa 3 ili 5 valentnim arsenom, koja sadrže karbonilne grupe u ne cikličnoj aromatičnoj vezi a u ovim karbonilnim grupama kiseonik može biti supstituiran nekom grupom, koja sadrži azot u podesnim sredstvima rastvora ili suspenziju, pa se zatim dejstvuje fosforastom kiselinom ili njenim solima u takvim količinama, koje su dovoljne za potpunu redukciju arsenovog jedinjenja. Pri upotrebi 5 valentnih arsenovih jedinjenja korisno je dodati neznatne količine jodovodonične kiseline ili njenih soli. Kao sredstva za ra-

stvaranje ili za supenziju dolaze u obzir između ostalog, alkohol, ledeno sirće i t.d.

Primeri:

1. 0.3 gr semi karbazona, meta-oksi benzaldehidarsinske kiseline suspendiraju se u oko 6 cm³ alkohola i zagrevanjem rastvora se sa 1.8 cm³ oko 6 puta normalnom alkoholnom hlorovodoničnom kiselinom. U ovaj razblaženi alkoholni rastvor hlorida doda se oko 1.8 cm³ 25% hipo-fosforaste kiseline, zatim oko 0.02 cm³ jodovodonične kiseline specifične težine 1.7 posle izvesnog vremena izdvajaju se iz bistrog eventualno filtriranog rastvora intenzivno žuto obojene duge zašiljene igle, koje su kadkada spojene u druzu. Kada se kristalizacija više ne vrši, odvoji se arsenobenzol i osuši u vakuumu. U natrijnovom ceđu rastvara se bistro sa žutom bojom.

Mesto da se pođe od arsinske kiseline, može se uzeti hlorid pa ga rastvoriti u alkoholu i dalje reducirati, kao što je gore opisano.

2. Jodnom rastvoru od 3 gr suhog amonijum hipo-fosfita u oko 42 cm³ suhog ledenog sirćeta doda se 2.1 gr suhog semi karbazona-meta oksid-aceto fenon arsinske kiseline. Posle kuvanja u roku od 2 minuta u aparatu sa kontrastrom dobija se bistar rastvor. Rastvor se kuva još 15 minuta i potom se stavi za oko sat i po u ključajuće vodeno kupatilo. Još topli bistri rastvor može se u danom slučaju osloboditi tragova nečistoće centrifugiranjem ili

filtriranjem. Iz ovog bistrog intenzivno brunkasto žuto obojenog rastvora izdvaja se posle dužeg stajanja arseno-benzol u divnim dugim vrlo finim četvorougaoim pločicama. Da bi se kristalizacija ubrzala i pre svega, što je moguće kvantitativno održala, doda se pažljivo odmah po završenoj reakciji uz slabo mućkanje u kapljicama 5 cm³ vode, pri čemu kristalno izdvajanje počinje posle vrlo kratkog vremena. Da bi se arseno-benzol kvantitativno dobijao, celishodno je ostaviti da duže vremena stoji, onda se ocedi i suši u vakuumu. Produkt se bistro rastvara u natronovom ceđu i raspada se prema načinu zagrevanja iznad 200°.

3. Jednom toplom rastvoru od 0,8 g natrium hipofosfita (kiseli hipofosforasti natrium) i oko 0,015 g kalium jodida u 10 cm³ suvog ledenog sirćeta, čemu se doda 0,5 gr para-oksi-meta-acetil-amido-fenil-arsinske kiseline u prašku i kuva oko 15 minuta u aparatu sa kontrastujom. Prolazno se pojavi skoro bistar rastvor i odmah vrlo brzo izdvajanje vrlo svetlog žuto obojenog arsenobenzola. Za dovršenje reakcije ostavi se produkt reakcije 1—2 časa u vodenom kupatilu.

Po završenom hlađenju ocedi se, ispere ledenim sirćetom i osuši u vakuumu. Arseno-benzol se bistro rastvara slabo žuto obojen u natronovom ceđu. Proizvod pokazuje oblik malih, mahom zvezdasto raspoređenih iglica.

4. Jegan bistar vruće filtrirani rastvor od 0,53 gr para-aceto-fenonarsinoksida u 10 cm³ vrućeg ledenog sirćeta pomeša se sa toplim rastvorom oko 1gr kiselog hipofosforastog natriuma u 10 cm³ ledenog sirćeta i to se u aparatu sa kontrastujom oprezno neprekidno slabo mućkajući zagreva do ključanja. U početku bistar rastvor počinje da se malo muti i izdvaja se postepeno kristalni arsenobenzol. Posle kuvanja od oko 15 min. na slobodnom plamenu stavi

se reakciona smeša na jedno ključajuće vodenom kupatilo, pri čemu kadkad tek sad počinje kristalno izdvajanje. Posle oko jedno časovnog zagrevanja ostavi se proizvod da se ohladi, ocedi se i osuši u vakuumu. Produkt kristališe u lepim svetlo žuto obojenim često s obe strane zašiljenim pločicama, sa tačkom raspadanja prema načinu zagrevanja oko 245°.

5. 1 g semi-karbazona-meta-oksiacetofenonarsinske kiseline rastvori se na toploti sa 20 cm³ alkohola i 5 cm³ oko šestostruko normalne alkoholne hlorovodonične kiseline i prema potrebi filtrira. Posle hlađenja doda se rastvoru oko 5 cm³ u vodi razblažene hipofosforaste kiseline od 25% i oko 0,6 cm³ jodovodonične kiseline. Bistri slabo žuto obojeni rastvor taloži posle nekog vremena jedan kristalni arsenobenzol, koji je meta-oksi-para-acetofenon-arsenobenzol, jer se zbog jake kiseline semi-karbazonov ostatak raspao. Arsenobenzol pokazuje oblik zašiljenih igala.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje kristalisanih arsenobenzola, naznačen time, što se one supstituisane aromatične arsinske kiseline, odnosno oni supstituisani aromatični arsinoksidi, koji sadrže u molekulu karbonilne grupe u necikličnoj vezi, rastvore ili suspenduju u podesnim sredstvima, pa zatim na njih dejstvuje hipofosforastom kiselinom ili njenim solima u takvim količinama, koje su dovoljne za potpunu redukciju arsenovog jedinjenja, pri čemu se u datom slučaju može dodavati jodovodonična kiselina ili njena so.

2. Postupak shodno zahtevu 1, naznačen time, što se upotrebljavaju takvi derivati arsenovih jedinjenja pomenutih u zahtevu 1., u kojima je kiseonik karbonilne grupe zamenjen radikalom, koji sadrži azota.